

УДК 538.913

©1995

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЖЕСТКОГО СДВИГА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Б.В.Новыш, Н.Н.Дорожкин, Е.М.Гололобов, В.М.Анищук

Институт физики твердого тела и полупроводников
академии наук Белоруссии,
920726, Минск, Белоруссия
(Поступила в Редакцию 30 декабря 1994 г.)

Представлен метод расчета матричных элементов электрон-фононного взаимодействия в приближении жесткого сдвига электронных плотностей МТ-сфер. Учет дальнедействующих кулоновских взаимодействий (потенциал Маделунга) в рамках предлагаемого метода приводит к появлению дополнительных вкладов в потенциал возмущения, которые вызывают нарушение правил отбора для электрон-ионного рассеяния, справедливые в приближении жесткого МТ-потенциала.

Необходимость корректного расчета дальнедействующих кулоновских взаимодействий (потенциал Маделунга) при расчетах матричных элементов (МЭ) электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) высокотемпературных сверхпроводников неоднократно отмечалась в литературе [1-3]. Надлежащий учет дальнедействующей компоненты потенциала возмущения, вызываемого смещениями ионов в процессе колебаний, по-видимому, невозможен в рамках традиционного метода жесткого МТ-потенциала (Rigid Muffin-Tin Approximation (RMTA)) [4] вследствие применяемой методики усреднения исходного кристаллического потенциала. В [5] мы разработали метод расчета МЭ ЭФВ, позволяющий учесть влияние потенциала Маделунга. К сожалению, практическая реализация этого метода затрудняется медленной сходимостью выражений для потенциала возмущения, особенно в области вблизи ядер. В настоящей работе приводится новая формулировка метода [5], позволяющая избежать проблем со сходимостью, а также произвести непосредственное сопоставление с методом RMTA. В основе метода лежит расчет потенциала возмущения, вызываемого жестким сдвигом электронной плотности МТ-сфер при колебаниях решетки.

Средняя плотность электронов во внешней по отношению к МТ-сферам (промежуточной) области равна

$$\rho_0 = \frac{1}{\Omega_{\text{out}}} \left[\sum_j (Z_j - Q_j) \right], \quad (1)$$

где суммирование выполняется по атомам элементарной ячейки, Ω_{out} — объем промежуточной области, Z_j — число электронов в свободном атоме типа j и

$$Q_j = 4\pi \int_0^{R_{\text{MT}}^j} \rho_j(r) r^2 dr. \quad (2)$$

Добавим и вычтем однородный фон зарядки к внутрисферному объему кристалла, при этом электростатический V^{es} потенциал равен, очевидно, сумме потенциала, создаваемого внутрисферным распределением заряда ($\rho_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) - \rho_0$), и потенциала однородного фона ρ_0 , заполняющего уже все пространство кристалла,

$$V^{es}(\mathbf{r}) = \sum_k V_k^{es}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|) + V^{es}(\rho_0), \quad (3)$$

где суммирование ведется по всем узлам кристаллической решетки. Если точка \mathbf{r} лежит в промежуточной области, то $V^{es}(\mathbf{r})$ равен сумме маделунговского потенциала и потенциала фона

$$V^{es}(\mathbf{r}) = - \sum_k \frac{2Z_{\text{eff}}^{(k)}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + V^{es}(\rho_0), \quad (4)$$

где эффективные заряды равны

$$Z_{\text{eff}}^{(k)} = Z_k - 4\pi \int_0^{R_{\text{MT}}^k} \rho_k(r) r^2 dr + \frac{4}{3} \pi (R_{\text{MT}}^k)^3 \rho_0 \quad (5)$$

и Z_k — заряд ядра атома k . Если точка \mathbf{r} лежит внутри одной из сфер, например (M), то суммарный вклад в потенциал всех МТ-сфер, кроме данной, равен сумме из (4) за вычетом члена $k = M$, а вклад сферы M определяется решением уравнения Пуассона

$$\begin{aligned} V_M^{es}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_M) = & - \frac{2Z_M}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|} + \frac{8\pi}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|} \int_0^{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|} [\rho_{\text{MT}}^M(r') - \rho_0] (r')^2 dr' + \\ & + 8\pi \int_{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|}^{R_{\text{MT}}^{(M)}} \frac{[\rho_{\text{MT}}^M(r') - \rho_0]}{r'} dr' - \sum_{k \neq M} \frac{2Z_{\text{eff}}^{(k)}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + V^{es}(\rho_0). \quad (6) \end{aligned}$$

Соотношения (4), (6) позволяют найти электростатическую составляющую потенциала возмущения в приближении жесткого сдвига электронной плотности МТ-сфер. В дальнейшем мы пренебрегаем влиянием малой области перекрывания внутри- и межсферных областей,

возникающей при смещениях атомов. Введем статическую деформацию решетки, вызываемую замороженным в решетку фононом,

$$\delta \mathbf{R}_k = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{2M_k \omega_\nu(\mathbf{q})} \right)^{1/2} (\epsilon_{q\nu}(k) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_k) + \text{c.c.}), \quad (7)$$

где ω , \mathbf{q} — частота и волновой вектор фонона, M_k — масса атома и ϵ — вектор поляризации, соответствующий данному атому. Электростатическая составляющая потенциала возмущения в промежуточной области определяется разностью маделунговских потенциалов искаженной и исходной конфигураций решетки

$$\delta V^{es}(\mathbf{r}) = - \sum_k 2Z_{\text{eff}}^{(k)} \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \delta \mathbf{R}_k|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right] \quad (8)$$

в предположении, что при смещениях атомов ρ_0 и, следовательно, $V^{es}(\rho_0)$ не меняется.

Для фиксированной точки внутри смещающейся при колебаниях МТ-сферы соответствующий разностный потенциал после элементарных преобразований принимает вид

$$\begin{aligned} \delta V_{(M)}^{es}(\mathbf{r}) &= V_{\text{MT}}^{es}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M - \delta \mathbf{R}_M|) - V_{\text{MT}}^{es}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|) - \\ &- \sum_{k \neq M} 2Z_{\text{eff}}^{(k)} \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \delta \mathbf{R}_k|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right] - \frac{8}{3} \pi \rho_0 (\mathbf{r} - \mathbf{R}_M) \delta \mathbf{R}_M + \\ &+ \frac{4}{3} \pi \rho_0 (\delta \mathbf{R}_M)^2, \end{aligned} \quad (9)$$

где разность первых двух членов соответствует жесткому сдвигу электростатической составляющей МТ-потенциала рассматриваемой сферы. Введение обменного взаимодействия может быть осуществлено следующим образом. Поскольку ρ_0 считается не меняющейся при смещениях, то вне МТ-сфер полагаем $\delta V_{\text{ex}} = 0$. Внутри смещающихся при колебаниях сфер δV_{ex} может аппроксимироваться аналогично РМТА-приближению

$$\delta V_{(M)}^{\text{ex}}(\mathbf{r}) = V_{\text{MT}}^{\text{ex}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M - \delta \mathbf{R}_M|) - V_{\text{MT}}^{\text{ex}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|).$$

Таким образом, в приближении жесткого сдвига электронной плотности МТ-сфер потенциал возмущения принимает вид

$$\delta V_1(\mathbf{r}) = - \sum_k 2Z_{\text{eff}}^{(k)} \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \delta \mathbf{R}_k|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right], \quad (10)$$

если \mathbf{r} не принадлежит ни одной из смещающихся МТ-сфер, и

$$\delta V_2(\mathbf{r}) = \delta V_2^{(1)}(\mathbf{r}) + \delta V_2^{(2)}(\mathbf{r}) + \delta V_2^{(3)}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

для $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M| < R_{MT}^{(M)}$. Здесь

$$\delta V_2^{(1)}(\mathbf{r}) = V_{MT}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M - \delta \mathbf{R}_M|) - V_{MT}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|), \quad (11a)$$

$$\delta V_2^{(2)}(\mathbf{r}) = - \sum_{k \neq M} 2Z_{\text{eff}}^{(k)} \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \delta \mathbf{R}_k|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right], \quad (11b)$$

$$\delta V_2^{(3)}(\mathbf{r}) = -\frac{8}{3} \pi \rho_0 (\mathbf{r} - \mathbf{R}_M) \delta \mathbf{R}_M + \frac{4}{3} \pi \rho_0 (\delta \mathbf{R}_M)^2. \quad (11c)$$

Важным отличием предлагаемой модели от РМТА является возможность учета маделунговского вклада во всей области кристалла. В РМТА-приближении $\delta V_1 = 0$, а δV_2 определяется лишь членом $\delta V_2^{(1)}$ в линейном по смещению $\delta \mathbf{R}_M$ приближении.

Используя (10), (11), легко получить выражение для МЭ ЭФВ. Будем рассматривать волновые функции электронов как обычные блоховские функции

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (12)$$

где \mathbf{G} — векторы обратной решетки, $C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ — коэффициенты.

Искажение решетки, вызванное фононом, нарушает при $\mathbf{q} \neq 0$ исходную трансляционную симметрию кристалла, и в качестве «ячейки периодичности» теперь выступает не элементарная ячейка, а суперячейка, соответствующая данному волновому вектору \mathbf{q} [5]. Соответственно при расчете МЭ пространственное интегрирование должно проводиться по объему суперячейки Ω_{sc}

$$M(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \langle \mathbf{k}' | \delta V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \int_{\Omega_{sc}} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (13)$$

Найдем сначала вклад потенциала межсферной области. Используя метод Эвальда (см., например, [6]), можно представить $\delta V_1(\mathbf{r})$ в виде

$$\begin{aligned} \delta V_1(\mathbf{r}) = \delta V_{\text{Mad}}^{(1)}(\mathbf{r}) + \delta V_{\text{Mad}}^{(2)}(\mathbf{r}) = & -\frac{8\pi}{\Omega_{sc}} \sum_{\mathbf{Q} \neq 0} Q^{-2} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \times \\ & \times \exp(-0.25Q^2/\eta^2) \sum_j Z_{\text{eff}}^{(j)} [\exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_j + \delta \mathbf{R}_j)) - \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j)] - \\ & - 2 \sum_k Z_{\text{eff}}^{(k)} \left[\frac{1 - \text{erf}(\eta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \delta \mathbf{R}_k|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \delta \mathbf{R}_k|} - \frac{1 - \text{erf}(\eta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right], \end{aligned} \quad (14)$$

где \mathbf{Q} — векторы обратной решетки, соответствующие искаженной конфигурации, η — параметр; внутреннее суммирование в первом члене проводится по атомам суперячейки, тогда как сумма во втором члене включает в себя все узлы кристаллической решетки, $\text{erf}(x)$ — функция ошибок. Путем выбора достаточно большого значения $\eta \geq 2$ можно

добиться того, что потенциал промежуточной области и соответствующий вклад в МЭ будут определяться составляющей $\delta V_{\text{Mad}}^{(1)}$. Используя методику расчета интеграла по объему промежуточной области, описанную в [5], получим

$$M_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \langle \mathbf{k}' | \delta V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle_{\text{out}} = \Omega_{\text{sc}} \sum_{\mathbf{G}_1} C_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{G}_1) \sum_{\mathbf{G}_2} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_2) \delta V_{\text{1Mad}}^{(1)}(\mathbf{q} + \mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_2) - \\ - \sum_{p, i, j} 4\pi (R_{\text{MT}}^p)^2 \sum_{\mathbf{G}_1} \sum_{\mathbf{G}_2} C_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{G}_1) C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_2) \exp(-i(\mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_2) \mathbf{R}_j^{pi}) \times \\ \times \sum_{\mathbf{Q}} \delta V_{\text{1Mad}}^{(1)}(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q} \mathbf{R}_j^{pi}) \frac{j_1(|\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2| R_{\text{MT}}^p)}{|\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2|}, \quad (15)$$

где, по определению,

$$\delta V_{\text{1Mad}}^{(1)}(\mathbf{Q}) = -\frac{8\pi}{Q^2} \exp(-0.25Q^2/\eta^2) \sum_j Z_{\text{eff}}^{(j)} \left[\exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_j + \delta\mathbf{R}_j)) - \right. \\ \left. - \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j) \right]$$

и радиус-вектор \mathbf{R}_j^{pi} определяет положение i -го узла типа p в j -й элементарной ячейке, входящей в состав данной суперячейки, R_{MT}^p — радиус МТ-сферы атома типа p и j_1 — сферическая функция Бесселя первого порядка.

Для расчета вклада внутрисферного потенциала в МЭ необходимо знать угловые компоненты δV_{LM} потенциала возмущения внутри каждой МТ-сферы

$$\delta V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{pi}) = \sum_{L, M} \delta V_{LM}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{pi}|) Y_{LM}(r \hat{r} - R_j^{pi}),$$

где Y_{LM} — сферические гармоники. Выражение для вклада отдельной МТ-сферы (p, i, j) в $M(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ может быть записано в виде [5]

$$M_2(\mathbf{k}\mathbf{k}'; pij) = \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j^{pi}) \sum_{\mathbf{G}_1} \sum_{\mathbf{G}_2} C_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{G}_1) C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_2) \times \\ \times \sum_{l, m} \sum_{l', m'} \sum_{L, M} G(lm, LM, l'm') \int_0^{R_{\text{MT}}^p} F_{lm}^{(p)*}(\mathbf{k}', \mathbf{G}_1, r') \delta V_{LM}(r') \times \\ \times F_{l'm'}^{(p)}(\mathbf{k}, \mathbf{G}_2, r') (r')^2 dr', \quad (16)$$

где $G(lm, LM, l'm')$ — коэффициенты Гаунта, $r' = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{pi}|$, а вид F_{lm} зависит от принимаемого в зонном расчете представления волновых

функций электронов; в ЛППВ-методе [7] волновая функция внутри МТ-сферы типа (p) может быть представлена в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \sum_{l,m} F_{lm}^{(p)}(\mathbf{k}, \mathbf{G}, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_p|, E_p) Y_{lm}(r \hat{R}_p),$$

где $F_{lm}^{(p)}$ выражаются через решение уравнения Шредингера и его производную по энергии.

Таким образом, формально задача сводится к нахождению угловых компонент потенциала δV_{LM} . Несложные математические преобразования соотношений (11) (см. Приложение) позволяют получить следующие выражения в линейном по смещениям атомов приближении

$$\delta V_{10}^{(M)}(r') = -(1/3)^{1/2} \left[\frac{dV_{MT}^{(M)}(r')}{dr'} - \frac{2Z_{\text{eff}}^{(M)}}{(r')^2} \text{erf}(\eta r') + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2Z_{\text{eff}}^{(M)}}{r'} \exp(-\eta^2 r'^2) + \frac{8\pi}{3} \rho_0 r' \right] \delta R_z^{(M)} + \delta W_{10}(r'), \quad (17)$$

$$\delta V_{L,\pm 1}^{(M)}(r') = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2L+1}{L(L+1)} \right)^{1/2} t_L \left[\frac{dV_{MT}^{(M)}(r')}{dr'} - \frac{2Z_{\text{eff}}^{(M)}}{(r')^2} \text{erf}(\eta r') + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2Z_{\text{eff}}^{(M)}}{r'} \exp(-\eta^2 r'^2) + \frac{8\pi}{3} \rho_0 r' \right] (\delta R_x^{(M)} \mp i \delta R_y^{(M)}) + \delta W_{L,\pm 1}(r') \quad (18)$$

и для других значений L, M

$$\delta V_{LM}^{(M)}(r') = \delta W_{LM}(r') = -\frac{32\pi^2}{\Omega_{\text{sc}}} i^L \sum_{Q \neq 0} Q^{-2} \exp(-0.25Q^2/\eta^2) j_L(Qr') \times \\ \times Y_{LM}^*(\hat{Q}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_M) \sum_j Z_{\text{eff}}^{(j)} \left[\exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_j + \delta\mathbf{R}_j)) - \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j) \right], \quad (19)$$

где $r' = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|$, $\delta R_{x,y,z}^{(M)}$ — декартовы компоненты смещения атома M , $t_L = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{1/2} P_L^1(x) dx$, P_L^1 — присоединенные полиномы Лежандра.

Таким образом, выражение для МЭ ЭФВ в приближении жесткого сдвига электронной плотности МТ-сфер принимает вид

$$M(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = M_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \sum_{p,i,j} M_2(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; p; i; j), \quad (20)$$

где M_1 определяется формулой (15), а M_2 — (16) с δV_{LM} , рассчитываемыми согласно (17)–(19). Анализ вышеприведенных соотношений позволяет сделать вывод о том, что учет дальнедействующих кулоновских взаимодействий приводит к появлению дополнительных угловых

компонента потенциала возмущения и соответственно к нарушению правил отбора, справедливых в РМТА-приближении. Единственными ненулевыми компонентами потенциала возмущения в РМТА-модели являются δV_{10} , $\delta V_{1,\mp 1}$, вследствие чего возможными оказываются лишь такие процессы рассеяния электронов, при которых $\Delta l = \mp 1$, $\Delta m = 0, \mp 1$. В приводимом же методе подобные ограничения на изменения квантовых чисел электронов снимаются, что может оказать существенное влияние на величины МЭ. Следует отметить, что угловая симметрия потенциала возмущения не зависит от угловой симметрии градиента кристаллического потенциала и определяется лишь характеристиками фонона (в частности, вектором поляризации).

Соотношения (10), (11), (15)–(19) представляют полную формулировку модели жесткого сдвига электронной плотности МТ-сфер. В отличие от схемы фурье-представления МЭ и потенциала возмущения [5] данная формулировка позволяет достичь высокой точности расчета $M(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ при использовании относительно небольшого числа векторов обратной решетки. Действительно, ряд (15) и содержащиеся в (17)–(19) ряды по \mathbf{Q} для δW_{LM} быстро сходятся при $\eta > 1$. Это обстоятельство является существенным, особенно для расчетов МЭ высокотемпературных сверхпроводников с их сложной кристаллической структурой и низкой симметрией узлов решетки.

Следует отметить, что приведенная модель легко может быть модифицирована для использования в рамках приближения атомных сфер линейного метода МТ-орбиталей [7]. Несмотря на то что использование перекрывающихся атомных сфер приводит к отсутствию промежуточной области, и в этом случае необходимо рассмотреть вклад области, не занятой смещающимися при данном колебании атомными сферами. МЭ при этом будут представлены вторым слагаемым формулы (20), где суммирование включает все атомные сферы суперчейки. Угловые компоненты потенциала определяются соотношениями типа (17)–(19), в которых 1) используются внутрисферные потенциалы атомных сфер $V(r)$, 2) ρ_0 полагается равным нулю и 3) эффективные заряды определяются не (5), а стандартным образом

$$Z_{\text{eff}}^{(k)} = Z_k - 4\pi \int_0^{R_{As}^k} \rho_k(r) r^2 dr.$$

Эффективные заряды, рассчитываемые согласно (5), сильно отличаются от получаемых при определении зарядового переноса в соединениях на базе методов, использующих МТ-сферы. В таблице приводятся эти значения для высокотемпературного сверхпроводящего соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, оцененные из результатов наших расчетов зонной структуры методом ЛМТО [8]. Поскольку в [8] использовались не МТ-сферы, а атомные сферы, для оценок Z_{eff} мы провели «обрезание» внутрисферных электронных плотностей на радиусах МТ-сфер, взятых из [9]; подобная процедура не должна приводить к существенным погрешностям оценки определения Z_{eff} .

Значения эффективных зарядов, приведенных в таблице, кардинально отличаются от определяемых на базе ионной модели [1], что связано с дополнительным членом $\sim \rho_0$ в (5).

	Y	Ba	Cu1	Cu2	O1	O2	O3	O4
R_{MT} (а.и.)	2.74	2.9	1.9	1.9	1.55	1.55	1.55	1.55
Z_{eff} (el)	4.93	6.2	3.04	3.03	1.56	1.68	1.67	1.55

В заключение отметим, что модель жесткого МТ-потенциала является локальной в том смысле, что потенциал возмущения внутри любой МТ-сферы полностью определяется ее сдвигом и не зависит от смещений соседних сфер. Модель жесткого сдвига электронной плотности позволяет выйти за рамки локального приближения и учесть коллективный характер движения ионов в рассматриваемой моде колебаний. Используемая в ней методика построения кристаллического потенциала позволяет учесть анизотропию дальнедействующего кулоновского взаимодействия. Следует ожидать, что данная модель более пригодна для расчетов МЭ и определяемых ими свойств в случае высокотемпературных сверхпроводников, характеризующихся малой плотностью упаковки, существенной пространственной анизотропией и неэффективным экранированием вследствие низкой плотности электронных состояний на уровне Ферми. Последовательный учет отклонений внутрисферного распределения заряда от сферической симметрии, представляющий дальнейшее усовершенствование данной модели, не должен приводить к существенному усложнению как ее формулировки, так, по-видимому, и соответствующих конкретных расчетов МЭ на базе одного из стандартных методов расчета зонной структуры.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет угловых компонент потенциала возмущения, связанного с жестким сдвигом МТ-потенциала, может быть проведен следующим образом. В первом приближении по смещению атома

$$\delta V_2^{(1)}(\mathbf{r}') = -(\nabla V_{MT} \delta \mathbf{R}_M) = -\frac{dV_{MT}}{dr'} \left(\frac{x'}{r'} \delta R_x + \frac{y'}{r'} \delta R_y + \frac{z'}{r'} \delta R_z \right), \quad (\text{П1})$$

где x', y', z' и $\delta R_{x,y,z}$ — декартовы компоненты вектора \mathbf{r}' и вектора смещения атома $\delta \mathbf{R}_M$. Умножая (П1) на $Y_{LM}^*(\hat{r}')$, интегрируя по угловым переменным и используя известные свойства сферических гармоник, получим для внутрисферного МТ-вклада

$$\delta V_{10}^{(M)}(r') = -\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{dV_{MT}^{(M)}(r')}{dr'} \delta R_x, \quad (\text{П2})$$

$$\delta V_{L1}^{(M)}(r') = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2L+1}{L(L+1)} \right)^{1/2} t_L \frac{dV_{MT}^{(M)}(r')}{dr'} (\delta R_x - i\delta R_y). \quad (\text{П3})$$

Рассмотрим теперь маделунговский вклад $\delta V_2^{(2)}$. Очевидно,

$$\left[\sum_{k \neq M} \frac{2Z_{\text{eff}}^{(k)}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \delta \mathbf{R}_k|} - \sum_{k \neq M} \frac{2Z_{\text{eff}}^{(k)}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right] = \left[\sum_k \frac{2Z_{\text{eff}}^{(k)}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \delta \mathbf{R}_k|} - \sum_k \frac{2Z_{\text{eff}}^{(k)}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right] - \left[\frac{2Z_{\text{eff}}^{(M)}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M - \delta \mathbf{R}_M|} - \frac{2Z_{\text{eff}}^{(M)}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|} \right],$$

что позволяет записать $\delta V_2^{(2)}$ в виде

$$\delta V_2^{(2)}(\mathbf{r}) = -\frac{8\pi}{\Omega_{\text{sc}}} \sum_{\mathbf{Q} \neq 0} Q^{-2} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \times \exp(-0.25Q^2/\eta^2) \sum_j Z_{\text{eff}}^{(j)} \left[\exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_j + \delta \mathbf{R}_j)) - \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j) \right] - 2 \sum_k Z_{\text{eff}}^{(k)} \left[\frac{1 - \text{erf}(\eta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \delta \mathbf{R}_k|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \delta \mathbf{R}_k|} - \frac{1 - \text{erf}(\eta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right]. \quad (\text{П4})$$

В предположении $\eta \sim 2$ можно пренебречь всеми членами суммы по k , за исключением $k = M$. Представим $\exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{Q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_M)) \times \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_M)$ и разложим $\exp(i\mathbf{Q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_M))$ в ряд по сферическим гармоникам; умножив результат на $Y_{LM}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_M)$ и интегрируя по углам, получим вклад суммы по \mathbf{Q} в угловые компоненты потенциала Маделунга

$$\delta V_{2,LM}^{(2)}(r') = -\frac{32\pi^2}{\Omega_{\text{sc}}} i^L \sum_{\mathbf{Q} \neq 0} Q^{-2} \exp(-0.25Q^2/\eta^2) j_L(Qr') Y_{LM}^*(\hat{Q}) \times \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_M) \sum_j Z_{\text{eff}}^{(j)} \left[\exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_j + \delta \mathbf{R}_j)) - \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j) \right]. \quad (\text{П5})$$

Выражения, описывающие вклад второго слагаемого в (П4) для $\eta \geq 2$, а также вклад $\delta V_2^{(3)}$ из (11), выводятся совершенно аналогично выражениям (П2), (П3), и в результате мы получаем формулы (17)–(19).

Список литературы

- [1] Pickett W.E. Rev. Mod. Phys. **61**, 2, 433 (1989).
- [2] Levin K., Kim Ju H., Lu J.P., Qimiao Si. Physica **C175**, 5/6, 449 (1991).
- [3] Zeyher R. Z. Phys. **B80**, 1, 187 (1990).
- [4] Gaspari G.D., Gyorffy B.L. Phys. Rev. Lett. **28**, 13, 801 (1972).
- [5] Movysli B.V., Gololobov E.M., Dorozhkin N.N. Phys. Stat. Sol. (b) **183**, 2, 383 (1993).
- [6] Слэтэр Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М. (1969). 648 с.
- [7] Andersen O.K. Phys. Rev. **B12**, 12, 3060 (1975).
- [8] Голлобов Е.М., Дорожкин Н.Н., Новыш Ф.Б. ФТТ **35**, 9, 2371 (1993).
- [9] Schwarz K., Ambrosch-Draxl C., Blaha P. Phys. Rev. **B42**, 4, 2051 (1990).